

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale**  
**15 septembre 2005 (15.09.2005)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale**  
**WO 2005/084943 A2**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B32B 17/06**

**(21) Numéro de la demande internationale :**  
PCT/FR2005/050119

**(22) Date de dépôt international :**  
23 février 2005 (23.02.2005)

**(25) Langue de dépôt :** français

**(26) Langue de publication :** français

**(30) Données relatives à la priorité :**  
0450343 24 février 2004 (24.02.2004) FR

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :** SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 COURBEVOIE (FR).

**(72) Inventeurs; et**

**(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :** DURAN, Maxime [FR/FR]; C/O Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLEIRS (FR). HUIGNARD, Arnaud [FR/FR]; C/O Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLEIRS (FR).

**(74) Mandataire :** SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

**(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(54) Title: SUBSTRATE, SUCH AS A GLASS SUBSTRATE, WITH A HYDROPHOBIC SURFACE AND IMPROVED DURABILITY OF HYDROPHOBIC PROPERTIES**

**(54) Titre : SUBSTRAT, NOTAMMENT VERRIER, A SURFACE HYDROPHOBE, AVEC UNE DURABILITE AMELIOREE DES PROPRIETES HYDROPHOBES.**

**WO 2005/084943 A2**

**(57) Abstract:** The invention relates to a substrate of which at least one part of the surface thereof has been rendered hydrophobic and, for said purpose, has a hydrophobic surface structure consisting of an essentially-mineral silicon-containing sub-layer and an outer layer comprising a hydrophobic agent which is grafted onto said sub-layer. The invention is characterised in that the outer hydrophobic agent layer is applied to the sub-layer while the surface of the latter is in an activated state before being brought into contact with said hydrophobic agent. The invention also relates to rain-repellent glass comprising one such substrate, which is particularly suitable for use in the automobile, aviation, construction, electric household appliance and ophthalmic lens industries.

**(57) Abrégé :** La présente invention porte sur un substrat dont au moins une partie de la surface a été rendue hydrophobe et présentant à cet effet une structure de surface hydrophobe comprenant une sous-couche essentiellement minérale à teneur en silicium et une couche extérieure d'agent hydrophobe greffé sur ladite sous-couche, caractérisé par le fait que ladite sous-couche a reçu la couche extérieure d'agent hydrophobe alors qu'elle présentait une surface qui se trouvait dans un état activé avant d'être mise en contact avec ledit agent hydrophobe. L'invention porte également sur des vitrages anti-pluie comportant un substrat tel que défini ci-dessus, ces vitrages étant en particulier pour l'automobile, l'aviation, le bâtiment, l'électroménager, les verres ophthalmiques.

SUBSTRAT, NOTAMMENT VERRIER, A SURFACE HYDROPHOBE, AVEC UNE DURABILITÉ AMELIORÉE DES PROPRIÉTÉS HYDROPHOBES.

5 La présente invention porte sur un substrat, notamment verrier, dont la surface a été rendue hydrophobe avec une durabilité améliorée des propriétés hydrophobes.

Les propriétés hydrophobes sont recherchées pour les vitres et pare-brise dans le domaine du transport, en 10 particulier pour les véhicules automobiles et les avions, ainsi que pour les vitrages dans le domaine du bâtiment.

Pour les applications appartenant au domaine du transport, on recherche des propriétés anti-pluie, les gouttes d'eau des pare-brise devant ainsi facilement rouler 15 sur la paroi de verre pour s'évacuer, par exemple en marche sous l'effet de l'air et du vent, ce, dans le but d'améliorer la visibilité et, par conséquent, la sécurité, ou pour faciliter le nettoyage, enlever facilement le givre, etc...

20 Pour les applications du domaine du bâtiment, on recherche essentiellement une facilité de nettoyage.

A cet effet, on recherche un angle de contact d'une goutte d'eau avec le substrat qui soit supérieur à 60° ou 70°, la goutte d'eau ne devant pas s'écraser ou 25 s'étaler. En effet, un vitrage est dit fonctionnel tant que cet angle est supérieur à 60° pour l'aviation et à 70° pour l'automobile. Toutefois, il convient en pratique de dépasser dans tous les cas la valeur de 90°, l'idéal étant 30 d'obtenir un roulement des gouttes permettant d'évacuer l'eau si rapidement que l'on puisse se passer le plus possible de l'essuie-glace dans le domaine automobile.

Par ailleurs, l'amélioration des propriétés hydrophobes qui est ainsi recherchée ne doit pas se faire au détriment de la conservation des autres propriétés, 35 telles que la tenue aux contraintes mécaniques : résistance à la friction tangentielle (test Opel, normalisé à sec), à l'abrasion (Taber), à l'essuyage par essuie-glace (test

simulant les cycles de balayage de l'essuie-glace) ; la tenue aux contraintes climatiques (test WOM de résistance aux UVA ou Xenon test ; test QUV de résistance aux UVB pour les avions ; test BSN de résistance au brouillard salin 5 neutre) ; la tenue aux contraintes chimiques : test de résistance aux détergents acides et basiques ; et les propriétés optiques.

Pour rendre un verre hydrophobe, il est connu de le recouvrir par une couche minérale de silice dense 10 servant de primaire pour le greffage de molécules à propriétés hydrophobes, telles que des molécules de silanes fluorés. C'est ainsi que le brevet européen EP 0 545 201 décrit l'application d'une couche dense de  $\text{SiO}_2$  appliquée par pulvérisation cathodique sous vide, assistée par champ 15 magnétique (magnétron), ladite couche de  $\text{SiO}_2$  étant par la suite recouverte d'un agent hydrophobe.

La Société déposante a découvert que les propriétés hydrophobes d'une telle structure pouvaient encore être améliorées, en particulier dans leur 20 durabilité, avec au minimum conservation des autres propriétés évoquées ci-dessus, voire même parfois amélioration de celles-ci, si le revêtement de molécules à propriétés hydrophobes était appliqué alors que cette couche se trouve dans un état de surface activé, cette 25 activation pouvant être produite soit par les conditions mêmes de dépôt de la couche minérale, soit par un traitement spécifique d'activation.

C'est ainsi que le dépôt de la couche minérale (qui est la sous-couche dans la structure finale 30 résultante) peut s'effectuer par pulvérisation cathodique sous vide, notamment assistée par champ magnétique, dans des conditions laissant la couche dans un état de surface instable, avec application du revêtement hydrophobe alors que la surface est toujours dans cet état (généralement 35 application immédiate), ou par un traitement spécifique d'activation (excitation par plasma, etc..)

La présente invention a donc d'abord pour objet un substrat dont au moins une partie de la surface a été rendue hydrophobe et présentant à cet effet une structure de surface hydrophobe comprenant une sous-couche 5 essentiellement minérale à teneur en silicium et une couche extérieure d'agent hydrophobe, greffé sur ladite sous-couche, caractérisé par le fait que ladite sous-couche a reçu la couche extérieure d'agent hydrophobe alors qu'elle présentait une surface qui se trouvait dans un état activé 10 avant d'être mise en contact avec ledit agent hydrophobe.

Par le terme « activé », on entend que ladite surface a subi un traitement qui en a modifié l'état électrostatique (par production de charges) et/ou la chimie (création ou destruction de fonctions chimiques), pour en 15 augmenter la réactivité, et qui peut aller jusqu'à arracher de la matière de la surface, créant ainsi des irrégularités. Par ailleurs, comme cela sera indiqué ci-après, la couche de matière minérale à teneur en silicium qui constituera la sous-couche dans la structure finale 20 peut être obtenue dans des conditions où elle se trouve directement à l'état activé.

La sous-couche peut être une sous-couche dure.

Le substrat est notamment constitué par, ou comprend dans sa partie destinée à porter ladite sous-couche minérale, une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate. Le verre peut être un verre trempé. Un exemple de plaque cintrée est constitué par un pare-30 brise. Celui-ci peut être à l'état assemblé.

La sous-couche du revêtement hydrophobe peut faire partie du substrat, ce dernier étant constitué par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté ou de matériau vitrocéramique, 35 dont la composition au moins en surface correspond à celle de la sous-couche essentiellement minérale à teneur en

silicium. Un exemple de substrat ayant une telle sous-couche intégrée est constitué par un verre désalcalinisé au moins en surface. Les demandes internationales WO-94/07806 et WO-94/07807 décrivent cette technologie.

5 La sous-couche à teneur en silicium est notamment constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiO}_x$  avec  $x \leq 2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiOCN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de l'hydrogène pouvant être combiné dans toutes proportions avec  $\text{SiO}_x$  avec  $x \leq 2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$  et  $\text{SiOCN}$ . Elle peut contenir de l'aluminium, en 10 particulier jusqu'à 8 % en poids, ou encore du carbone, Ti, Zr, Zn et B.

15 On peut également citer les sous-couches constituées de vernis anti-rayures, tels que des polysiloxanes, qui ont été appliqués en revêtement sur des substrats de polycarbonate.

La sous-couche à teneur en silicium, à l'état activé de sa surface, a une épaisseur comprise notamment entre 20 nm et 250 nm, notamment entre 30 nm et 100 nm, en particulier entre 30 nm et 75 nm. Elle peut présenter une 20 rugosité RMS comprise entre 0,1 nm et 40 nm, en particulier entre quelques nm et 30 nm. Elle peut présenter une surface développée réelle supérieure d'au moins 40% à la surface plane initiale. Elle peut présenter en microscopie MEB un aspect de pierre ponce ou d'îlots.

25 Par ailleurs, la sous-couche à teneur en silicium à l'état activé de sa surface a avantageusement une dureté telle qu'elle ne se délamine pas à 100 tours et, de préférence, jusqu'à 200 tours selon le test Taber.

30 L'agent hydrophobe peut être choisi parmi :  
(a) les alkylsilanes de formule (I) :



dans laquelle :

35 - n vaut de 0 à 30, plus particulièrement de 0 à 18;  
- m = 0, 1, 2 ou 3 ;

- R représente une chaîne organique éventuellement fonctionnalisée ;
- X représente un reste hydrolysable tel qu'un reste OR<sup>0</sup>, avec R<sup>0</sup> représentant hydrogène ou un reste alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; ou un reste aryle, ou tel qu'un reste halogéno, par exemple chloro ;

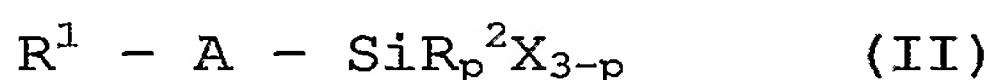
5

(b) les composés à chaînes silicone greffées, comme par exemple (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>q</sub>, sans limitation particulière pour ce qui est de la longueur de chaîne (valeur de q) et de la méthode de greffage ;

10

(c) les silanes fluorés, par exemple les silanes fluorés de formule (II) :

15



dans laquelle :

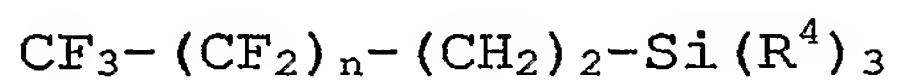
20

- R<sup>1</sup> représente un reste alkyle mono-, oligo- ou perfluoré, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> ; ou un reste aryle mono-, oligo- ou perfluoré ;
- A représente un chaîne hydrocarbonée, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel qu'O ou S ;
- 25 R<sup>2</sup> représente un reste alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, ou un reste aryle ;
- X représente un reste hydrolysable tel qu'un reste OR<sup>3</sup>, avec R<sup>3</sup> représentant hydrogène ou un reste alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; ou un reste aryle, ou tel qu'un reste halogéno, par exemple chloro ; et
- 30 p = 0, 1 ou 2.

35 Un exemple d'alkylsilane de formule (I) est l'octadécyltrichlorosilane (OTS).

Les agents hydrophobes préférés sont les silanes fluorés (c), en particulier ceux de formule (II), des exemples particuliers de ces derniers étant ceux de la formule :

5



dans laquelle :

- $\text{R}^4$  représente un reste alkyle inférieur ; et
- 10 -  $n$  est compris entre 7 et 11.

La couche d'agent hydrophobe a notamment une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm, de préférence entre 2 et 50 nm.

La couche de silane fluoré peut avoir une épaisseur massique de fluor greffé comprise entre 15 0,1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et 3,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , en particulier entre 0,2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et 3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on dépose, en au moins une passe, une couche de revêtement d'agent hydrophobe sur la surface d'une couche minérale à teneur en silicium formée au moins partiellement sur la surface du substrat, ledit dépôt d'agent hydrophobe s'effectuant alors 25 que ladite surface se trouve à l'état activé.

On peut obtenir une surface activée de la couche minérale à teneur en silicium en déposant celle-ci dans des conditions où sa surface est obtenue directement à l'état activé. C'est ce qui se produit dans le cas où l'on dépose 30 une couche à teneur en silicium sur le substrat, à froid, par déposition en phase vapeur par procédé chimique, activée par plasma (PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) ou pulvérisation cathodique sous vide, assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

35 En effet, dans ces types de procédés, la croissance de la couche se fait à partir d'espèces

réactives (ions, radicaux, neutres, etc.) qui se recombinent pour former le dépôt. La surface du dépôt est donc dans un état hors équilibre par nature. De plus, cette couche peut être directement en contact avec le gaz 5 plasmagène au cours de la croissance, ce qui augmentera encore l'activité de la surface et sa réactivité (comme dans le procédé PECVD).

On peut également obtenir une surface activée de la couche minérale à teneur en silicium en conduisant en au 10 moins une passe un traitement d'activation.

On dépose avantagusement l'agent hydrophobe, dans un délai aussi court que possible, de préférence 1 seconde à 15 minutes après l'obtention de la surface activée.

15 On peut conduire une activation dans des conditions qui ne vont pas jusqu'à la gravure, par l'utilisation d'un plasma ou d'un gaz ionisé à pression réduite ou atmosphérique, choisi parmi l'air, l'oxygène, l'azote, l'argon, l'hydrogène, l'ammoniac et leurs 20 mélanges, ou d'un faisceau d'ions.

On peut aussi conduire une activation dans des conditions qui permettent d'effectuer la gravure de la couche à teneur en silicium, par l'utilisation d'un plasma d'au moins un gaz fluoré choisi parmi SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, et 25 autres gaz fluorés, le cas échéant en combinaison avec de l'oxygène, l'oxygène pouvant représenter jusqu'à 50 % en volume du plasma de gravure.

Par ailleurs, conformément à la présente invention, on peut faire suivre l'activation conduite dans 30 des conditions qui permettent d'effectuer la gravure de la couche à teneur en silicium par une activation qui ne réalise pas de gravure supplémentaire mais qui modifie encore la nature chimique et/ou l'état électrostatique de ladite couche.

35 On peut déposer la couche à teneur en silicium sur le substrat, à froid, par pulvérisation cathodique,

sous vide, de préférence assistée par champ magnétique et/ou faisceaux d'ions, ou par PECVD à basse pression ou à pression atmosphérique ou encore à chaud par pyrolyse.

A titre d'exemples de dépôts de la sous-couche de  $\text{SiO}_2$ , on peut citer le mode de réalisation suivant lequel on dépose, une couche de  $\text{SiO}_2$  sur verre nu ou pare-brise assemblé, par PECVD, en utilisant un mélange entre un précurseur, organique ou non ; contenant du silicium, tel que  $\text{SiH}_4$ , l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO), le tétraéthoxysilane (TEOS) ou le 1,1,3,3-tétraméthyldisiloxane (TMDSO), un oxydant ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). L'activation ultérieure est conduite dans la même enceinte ou dans une enceinte séparée.

On peut effectuer le dépôt de la couche d'agent hydrophobe par chiffonnage, évaporation ou pulvérisation d'une solution contenant l'agent hydrophobe ou par trempage, centrifugation, enduction, « flow-coating », à partir d'une solution contenant l'agent hydrophobe.

Pour fabriquer des vitrages à revêtement hydrophobe selon la présente invention, on pourra utiliser entre autres l'une des trois méthodes générales suivantes :

- (1) on dépose la sous-couche sur du verre sur une ligne de fabrication de verre par le procédé « float » alors que le verre est soutenu par le bain d'étain fondu ou en reprise, c'est-à-dire en sortie du bain d'étain fondu ; on conduit ensuite les opérations de transformation telles que bombage, trempe et/ou assemblage notamment par feuilletage, pour obtenir des plaques de verre mono- ou multi-feuilles revêtues de la sous-couche sur au moins une face, puis l'on réalise l'activation de la ou des sous-couches portées par lesdites plaques et, enfin, l'on réalise la fonctionnalisation par l'agent hydrophobe de la ou des sous-couches ainsi activées. Le dépôt de la sous-couche est généralement effectué par PECVD ou pulvérisation

cathodique sous vide assistée par champ magnétique (procédé dit « magnétron ») ;

5 (2) on fabrique des feuilles de verre par le procédé « float », puis l'on transforme lesdites feuilles de verre par des opérations telles que bombage, trempe et/ou assemblage notamment feuillettage pour obtenir des plaques de verre mono- ou multi-feuilles, puis l'on dépose la sous-couche sur au moins une face des

10 plaques ainsi obtenues, puis l'on conduit l'activation de la ou des sous-couches et ensuite la fonctionnalisation par l'agent hydrophobe de la ou des sous-couches ainsi activées ;

15 (3) on dépose la sous-couche sur au moins une face de feuilles de verre obtenues en sortie de procédé « float », on réalise la transformation de ces feuilles ainsi revêtues de la ou des sous-couches en se limitant aux techniques ne détériorant pas celle(s)-ci - ce qui exclut le bombage et la trempe comme techniques de transformation mais permet l'assemblage notamment le feuillettage -, puis que l'on conduit l'activation de la ou des sous-couches et ensuite la fonctionnalisation par l'agent

20 hydrophobe de ladite ou desdites sous-couches ainsi activées.

25

La présente invention porte également sur un vitrage anti-pluie comportant un substrat tel que défini ci-dessus ou préparé par le procédé tel que défini ci-dessus. On peut citer les vitrages pour le bâtiment y inclus les vitrages pour cabines de douches ; les verres pour l'électroménager, notamment les plaques en vitrocéramique ; les vitrages pour les véhicules de transport, notamment l'automobile, l'aviation, en particulier les pare-brise, les vitres latérales, les

lunettes arrière, les rétroviseurs, les toits, les optiques de phares et feux arrière ; les verres ophtalmiques.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces 5 exemples, les abréviations suivantes ont été utilisées :

PECVD : déposition en phase gazeuse par procédé chimique, assistée par plasma (« Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition ») ;

10

MEB : Microscopie Electronique à Balayage ;

AFM : Microscopie à Force Atomique ; et

15 BEA : Banc d'Essuyage Aviation.

EXEMPLE 1 : Substrat à surface hydrophobe selon  
l'invention à sous-couche de silice formée  
par PECVD

20

(a) Formation et caractérisation de la sous-couche dure de silice

Une couche mince de silice ( $\text{SiO}_2$ ) a été déposée 25 sur un verre propre ( $300 \times 300 \text{ mm}^2$ ) dans un réacteur PECVD basse pression. Avant chaque expérience, le vide résiduel de l'enceinte atteint est au moins égal à 5 mPa ( $5 \times 10^{-5}$  mbar). Le mélange de gaz est ensuite introduit dans l'enceinte. Les gaz utilisés sont le silane pur ( $\text{SiH}_4$ ), le 30 protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et l'hélium de dilution, dont les débits respectifs sont de 18 sccm, 60 sccm et 60 sccm. La pression totale dans le réacteur est alors régulée à 35 9,99 Pa (75 mTorr). A l'équilibre, on allume le plasma en polarisant le diffuseur de gaz avec une puissance radiofréquence (13,56 MHz) moyenne de 190 W (polarisation ~45 V). La température du substrat est maintenue à 25 °C.

L'épaisseur de silice ainsi déposée après 270 s est de l'ordre de 50 nm.

L'état de surface de la silice PECVD observé par MEB est caractérisé par des petits grains d'une vingtaine 5 de nanomètres, qui, par endroits, forment des surépaisseurs circulaires ou allongées et creuses en leur centre.

La dureté de la silice obtenue est caractérisée à l'aide des deux essais suivants :

- en premier lieu, on fait subir à la couche une 10 abrasion, au cours de laquelle est mesuré le flou, selon la norme ISO 3537 ; il s'agit d'une abrasion de type Taber, effectuée au moyen de meules CS10F, avec application d'une force de 4,9N (500 g). Le degré d'abrasion est désigné par le nombre de tours Taber. 15 Les flous mesurés sont indiqués dans le Tableau 1 ci-après ; et
- la dureté de la silice est en second lieu évaluée par la note Airco, valant 10-0,18 R, dans laquelle R est le nombre de rayures, après un nombre donné de tours Taber, dans un cadre de 2,54 cm x 2,54 cm, visibles 20 sur une photo avec agrandissement x 50. Les notes Airco sont également indiquées dans le Tableau 1 ci-après.

25 Tableau 1 : Caractérisation de la sous-couche de SiO<sub>2</sub>

Etat d'abrasion à	Tours Taber			
	50	100	200	300
Flou	0,55	1,01	1,58	1,75
Airco	7,48	7,48	6,76	5,86

Ces valeurs caractérisent une couche de SiO<sub>2</sub> dure.

(b) Traitement par plasma

La couche de  $\text{SiO}_2$  est ensuite soumise à un traitement plasma.

5 Comme pour les expériences de dépôt, on réalise à nouveau un vide résiduel de l'enceinte au moins égal à 5 mPa ( $5 \times 10^{-5}$  mbar) avant d'introduire le mélange de gaz réactif. Les gaz utilisés pour le traitement de surface de la silice sont le  $\text{C}_2\text{F}_6$  et l'oxygène dont les débits 10 respectifs sont de 120 sccm et 20 sccm. La pression totale dans le réacteur est alors régulée à 26,66 Pa (200 mTorr). A l'équilibre, on allume le plasma en polarisant le diffuseur de gaz avec une puissance radiofréquence (13,56 MHz) moyenne de 200 W (polarisation ~15 V), pendant 15 une durée de 900 s à température ambiante.

Après 15 min. de traitement plasma ( $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{O}_2$ ), la couche de silice est très attaquée. Sa surface présente de grosses cloques de quelques dizaines de nanomètres. La micro-rugosité obtenue avec ce traitement plasma (gravure) 20 très agressif a été caractérisée par AFM, rendant compte d'une rugosité apparente à l'échelle des molécules de silane fluoré greffées ultérieurement sur la silice.

Les principaux paramètres de la micro-rugosité de la silice PECVD mesurés par AFM sont indiqués dans le 25 Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Substrat	$\Delta Z_{\text{max.}}^*$ (nm)	$R_{\text{rms}}$ (nm)	Surface développée ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ )	Augmentation (%)
Verre plat	0,5	~ 0,2	4,1	+ 2,5
$\text{SiO}_2$	10	1,657-2,116	4,431	+ 10,785
$\text{SiO}_2$ gravée	30	5,981-7,216	5,5	+ 37

30 \*  $\Delta Z_{\text{max.}}$  est l'amplitude maximale bosse-creux.

(c) Application de silane fluoré

Le traitement plasma de la surface de la silice PECVD terminé, les échantillons sont chiffonnés avec une 5 composition élaborée de la manière suivante 12 heures auparavant (les pourcentages sont en poids).

On a mélangé 90% de propanol-2 et 10% de HCl 0,3 N dans l'eau.

On a ajouté une proportion, rapportée aux deux 10 constituants précités, de 2% du composé de formule  $C_8F_{17}(CH_2)_2Si(OEt)_3$  (Et = éthyle)

Les quantités massiques de fluor greffées à la surface des différentes sous-couches, déterminées par microsonde électronique, sont :

15 - sur verre plat

(avec sous-couche de primaire  $SiO_2$  sol-gel) :  $0,15 \mu g/cm^2$

- sur  $SiO_2$  (PECVD) :  $0,369 \mu g/cm^2$

- sur  $SiO_2$  (PECVD) gravée :  $1,609 \mu g/cm^2$ .

20 La quantité de fluor greffé est remarquablement élevée sur la sous-couche de  $SiO_2$  gravée.

(d) Caractérisation du substrat hydrophobe obtenu

25 Les caractéristiques du substrat hydrophobe obtenu sont :

- Angle de goutte :  $\mu_{eau} \geq 105^\circ$

- Optique :  $T_L = 90,2\%$  ;  $R_L = 8,44\%$  ; Absorption = 1,36% ; Flou = 0,2%

30 - Volumes de décrochement : 13  $\mu l$  à  $90^\circ$  et 22  $\mu l$  à  $45^\circ$  (angles d'inclinaison du substrat par rapport à l'horizontale).

On soumet ensuite les trois types de substrats 35 greffés par le silane fluoré ci-dessus, à deux types de tests mécaniques :

- test Taber avec une meule CS-10F avec une charge de 4,9 N (500 g) ;
- test Opel selon Norme Bâtiment En 1096-2 de Janvier 2001, consistant à appliquer sur une partie de la surface revêtue de 9,4 cm de longueur - cette partie étant appelée piste - un feutre de 14 mm de diamètre, 10 mm d'épaisseur et 0,52 g/cm<sup>2</sup> de masse volumique, sous une charge de 39,22 MPa (400 g/cm<sup>2</sup>), le feutre étant soumis à une translation (50 aller-retours sur toute la longueur de piste par minute) combinée à une rotation de 6 tours/min (1 cycle = 1 aller-retour).

Les résultats des tests Opel et Taber des couches PECVD gravées ou non en comparaison avec le verre plat sont rapportés dans le Tableau 3 ci-après.

Tableau 3

	Opel (39,22 MPa - (0,4 kg/cm <sup>2</sup> )) 5000 cycles	Tours Taber (CS-10F-4,9N (500 grs))	
		100	300
Référence*	95° $\pm$ 5°	75° $\pm$ 5°	$\leq$ 60°
SiO <sub>2</sub> PECVD	87° $\pm$ 2°	95° $\pm$ 1°	83° $\pm$ 2°
SiO <sub>2</sub> gravée	95° $\pm$ 5°	90° $\pm$ 1°	74° $\pm$ 2°

\*Echantillon préparé selon l'Exemple 5b de EP 799 873 B1

La valeur de 87° au test Opel (5000 cycles) pour le cas de la sous-couche SiO<sub>2</sub> est insuffisante.

Seul le substrat à sous-couche SiO<sub>2</sub> gravée présente un bon compromis aux tests Opel et Taber (100 tours).

Ce substrat a donc été testé au BEA, consistant à y déplacer un essuie-glace d'avion sur une piste de 25 cm selon un mouvement transversal de 2 allers-retours par seconde, sous une charge de 0,88 N/cm (90 g/cm) sous aspersion d'eau de 6 l/h.

On mesure un angle moyen d'environ  $80^\circ \pm 10^\circ$  après 1 000 000 cycles, avec seulement 26% de zones non fonctionnelles ( $\mu_{\text{eau}} < 60^\circ$ ). La limite de fonctionnalité a été mesurée à 1 400 000 cycles où l'angle moyen est 5 d'environ  $70^\circ \pm 10^\circ$  avec plus de 35% de zones non-fonctionnelles.

Le substrat a également été évalué par les principaux tests climatiques accélérés :

10 - WOM ou Xenon test : irradiation de  $0,55 \text{ W/m}^2$  à 340 nm ;  
 - QUV : 16 h d'UV-B (313 nm) à  $70^\circ\text{C}$  + 8 h à  $40^\circ\text{C}$  ( $> 95\%$  d'humidité résiduelle)  
 - BSN : exposition à  $+ 35^\circ\text{C}$ , NaCl 50 g/l et pH 7 selon norme IEC 60 068, partie 2-11 Ka.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 4.

Tableau 4

	WOM		QUV		BSN	
	600 h	2000 h	1500 h	3500 h	2 sem.	4 sem.
Référence*	$105^\circ \pm 5^\circ$	$95^\circ \pm 3^\circ$	$90^\circ \pm 5^\circ$		$65^\circ \pm 15^\circ$	$65^\circ \pm 15^\circ$
SiO <sub>2</sub> gravée	$104^\circ \pm 5^\circ$	$102^\circ \pm 3^\circ$	$105^\circ \pm 5^\circ$	$95 \pm 3^\circ$	$103^\circ \pm 15^\circ$	$103^\circ \pm 5^\circ$

\*Echantillon préparé selon l'Exemple 5b de EP 799 873 B1

Les sous-couches PECVD gravées permettent de maintenir, au test QUV, un  $\mu_{\text{eau}} > 80^\circ \pm 6^\circ$  après 7000 heures 25 d'exposition, ainsi qu'un  $\mu_{\text{eau}} > 96^\circ \pm 3^\circ$  après 2800 heures d'exposition au WOM.

EXEMPLE 2 : Substrat à surface hydrophobe selon l'invention à sous-couche de silice déposée par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique

5

(a) Formation et caractérisation de la couche dure de silice

Cet exemple concerne le greffage de silane fluoré 10 sur une sous-couche de  $\text{SiO}_2$  préparée par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique sous pression réduite (magnétron) .

Trois types de  $\text{SiO}_2$  sont produits :

15 -  $\text{SiO}_2$  sous pression de 200Pa (2  $\mu\text{bar}$ ), débits de 15 sccm d'Ar, 12 sccm d' $\text{O}_2$  ;  
-  $\text{SiO}_2$  sous pression de 400Pa (4  $\mu\text{bar}$ ), débits de 27 sccm d'Ar, 12 sccm d' $\text{O}_2$  ;  
-  $\text{SiO}_2$  sous pression de 800Pa (8  $\mu\text{bar}$ ), débits de 52 sccm 20 d'Ar, 15 sccm d' $\text{O}_2$ .

Le plasma est allumé en augmentant la puissance DC de 0 à 2000 W à raison de 20 W/s.

Une pré-pulvérisation consiste à appliquer pendant 3 min. une puissance de 2000 W DC avec pulsations 25 40 kHz et 4  $\mu\text{s}$  entre les pulses.

On pulvérise une cible contenant 92% de silicium et 8% d'aluminium.

Pour obtenir en un passage un dépôt de 100 nm de  $\text{SiO}_2$ , les vitesses de défilement du substrat sous la cible 30 sont de 5,75 cm/min (200 Pa - 2  $\mu\text{bar}$ ), 5,73 cm/min (400 Pa - 4  $\mu\text{bar}$ ) et 5,53 cm/min (800 Pa - 8  $\mu\text{bar}$ ).

On évalue la dureté des couches  $\text{SiO}_2$  magnétron - 200 Pa (2  $\mu\text{bar}$ ) et 800 Pa (8  $\mu\text{bar}$ ) - comme décrit pour les couches  $\text{SiO}_2$  par PECVD ci-dessus : mesure du flou (en %) au 35 cours d'une abrasion Taber (ISO 3537), note Airco.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 5 ci-après.

Tableau 5

Etat d'abrasion mesuré à		Tours Taber			
		50	100	200	300
Flou (%)	SiO <sub>2</sub> -200 Pa	0,55	0,86	1,35	1,48
	SiO <sub>2</sub> -800 Pa	0,68	0,99	1,48	1,69
Airco	SiO <sub>2</sub> -200 Pa	7,84	7,87	7,48	7,3
	SiO <sub>2</sub> -800 Pa	8,02	7,84	7,12	6,94

5

Ces couches SiO<sub>2</sub> préparées par magnétron sont dures.

(b) Traitement par plasma

10

On attaque les silices magnétron 400 Pa (4 µbar) et 800 Pa (8 µbar) par plasma (230 W, 300 s) comme suit :

- 1) SiO<sub>2</sub>-400 Pa (4 µbar) : 30% - 70% SF<sub>6</sub> sous 9,99 Pa (75 mTorr) ;
- 15 2) SiO<sub>2</sub>-800 Pa (8 µbar) : a) 20% O<sub>2</sub> - 80% C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> sous 26,66 Pa (200 mTorr) ; b) 50% O<sub>2</sub> - 50% C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> sous 26,66 Pa (200 mTorr) .

(c) Application de silane fluoré

20

On procède comme décrit en (c) de l'Exemple 1.

On soumet cinq échantillons à divers tests décrits précédemment :

25

I sous-couche SiO<sub>2</sub>-400 Pa (4 µbar) traitée au plasma selon 1) ci-dessus, puis chiffonnée pour greffage de silane fluoré (comme décrit précédemment) ;

II sous-couche  $\text{SiO}_2$ -400 Pa (4  $\mu\text{bar}$ ) sans traitement au plasma, et chiffonnée en sortie de ligne magnétron de préparation de  $\text{SiO}_2$  ;

5 III sous-couche  $\text{SiO}_2$ -800 Pa (8  $\mu\text{bar}$ ) traitée au plasma selon 2)a) ci-dessus, puis chiffonnée ;

IV sous-couche  $\text{SiO}_2$ -800 Pa (8  $\mu\text{bar}$ ) traitée au plasma selon 2)b) ci-dessus, puis chiffonnée ;

10

V sous-couche  $\text{SiO}_2$ -800 Pa (8  $\mu\text{bar}$ ) sans traitement au plasma, et chiffonnée en sortie de ligne magnétron de préparation de  $\text{SiO}_2$ .

15 Les résultats sont consignés dans le Tableau 6 ci-dessous :

Tableau 6

Echan- tillon	Epais- seur gravée (mm)	Volume de décrochement d'eau ( $\mu\text{l}$ )		$\Theta_{\text{eau}}$ ( $^\circ$ )				% flou Taber
		à 45°	à 90°	initial	Opel (5000 cycles )	Taber (1000 tours)	BSN (3 sem.)	
I	25	24	14	109,5	101,6	92	108,3	1,09
II				110,4	102,9	92,3		
III	25	24	13	110,3	102,9	95	108,2	
IV	56	23	13	111,1	106,7	90,6	107,1	
V				111	101,4	88,7		

20

On constate des performances très élevées en général, et notamment de l'essai III au test Taber, et de l'essai IV en friction Opel.

EXEMPLE 3

Cet exemple vise à comparer quatre verres hydrophobes :

5

VI \*Echantillon préparé selon l'Exemple 5b de EP 799 873 B1 ;

10 VII sous-couche de  $\text{SiO}_2$  par magnétron-800 Pa (8  $\mu\text{bar}$ ) (Exemple 2) traitée par un plasma de 70 sccm de  $\text{SF}_6$ , 30 sccm  $\text{O}_2$  sous 9,99 Pa (75 mTorr), 230 W, 300 s, chiffonnage de silane fluoré ;

15 VIII sous-couche de  $\text{SiO}_2$  par magnétron-400 Pa (4  $\mu\text{bar}$ ) (Exemple 2) traitée par un plasma de 50 sccm de  $\text{C}_2\text{F}_6$ , 50 sccm sous 26,66 Pa (200 mTorr), 230 W, 300 s, chiffonnage de silane fluoré ;

20 IX chiffonnage juste après la sortie de la fabrication de la silice magnétron 800 Pa (8  $\mu\text{bar}$ ).

On procède à différents essais sur les échantillons ainsi constitués, et l'on rassemble les résultats dans le Tableau 7 ci-après.

25

Tableau 7

Echantillon	$\mu\text{eau } (^\circ)$				% zone dégradée ( $\mu\text{eau} < 60^\circ$ )
	initial	Taber (100 tours)	Opel (5000 cycles)	BEA (50000 cycles)	
VI	109,6	88,4	104,7	104,8	1,0
VII	111,8	93	103,5	105,0	0,0
VIII	112,5	101,7	104,8	96,0	1,5
IX	112,2	86	108,1	96,4	5,5

20

Le pourcentage de zone dégradée ( $\mu_{\text{eau}} < 60^\circ$ ) est apprécié après 50 000 cycles BEA.

Des échantillons VI à IX ayant subi 50 000 cycles BEA sont soumis à un test BSN pour certains d'entre 5 eux, à un test QUV pour d'autres.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 8 ci-après.

Tableau 8

Echantillon	$\mu_{\text{eau}}$						
	BSN				QUV		
	Nombre de jours				Nombre d'heures		
	0	3	20	50	0	1431	3187
VI	105,8	64,1	25,0		99,0	89,0	87,0
VII	106,9	106,6	105,1	99,4	96,0	99,0	87,0
VIII	99,7	95,7	89,4	84,8	92,0	71,0	61,0
IX	97,8	99,8	90,5	84,1	96,0	79,0	65,0

10

Aux tests combinés BEA + BS, BEA + QUV, on constate une performance remarquable de l'échantillon VII.

Les échantillons VIII et IX sont un peu moins bons que le VII dans la combinaison de tests BEA + BS, et 15 sensiblement moins bons dans la combinaison BEA + QUV, tout en étant déjà à un niveau élevé, inconnu avant la réalisation de l'invention.

#### EXEMPLE 4

20

Dans cet exemple, est décrit un traitement particulier de sous-couches  $\text{SiO}_2$  par magnétron 800 Pa (8  $\mu\text{bar}$ ).

Ce traitement comporte :

25

- (1) Traitement de 5 min dans Ar, 80 sccm, 19,98 Pa (150 mTorr), 200 W (35 V de polarisation) pour réduire toute rugosité résiduelle.

(2) Traitement de surface flash : durée  $\leq$  60 s (= 60 s dans cet exemple).

$\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  ;

5

(3) Chiffonnage

Les échantillons X à XV sont décrits ci-dessous par les caractéristiques de leur étape (2) de traitement.

10

X : 26,66 Pa (200 mTorr), 230 W, 50 sccm  $\text{C}_2\text{F}_6$ , 50 sccm  $\text{O}_2$  ;

XI : comme X sauf 100 sccm  $\text{C}_2\text{F}_6$  ;

15

XII : comme X sauf 70 sccm  $\text{SF}_6$ , 30 sccm  $\text{O}_2$  ;

XIII : 9,99 Pa (75 mTorr), 203 W, 100 sccm  $\text{SF}_6$  ;

20

XIV : 7,99 Pa (60 mTorr), 230 W, 100 sccm  $\text{O}_2$  ;

XV : 13,33 Pa (100 mTorr), 230 W, 75 sccm  $\text{H}_2$ .

25 On évalue la quantité de fluor [F] greffé par microsonde électronique, puis on réalise un test Opel de résistance à la friction. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 9 ci-après.

30

35

Tableau 9

Echantillon	Epaisseur gravée (nm)	Fluor greffé (µg/cm <sup>2</sup> )	µeau		
			initial	Opel (5000 cycles)	Opel (15000 cycles)
X	10	0,9	109,3	102	93,9
XI	< 5	0,4	104,1	105,5	103,3
XII	16	0,8	110,6	103,7	93,6
XIII		0,4	105	104,6	100
XIV	< 5	0,3	106,9	103	101,8
XV	< 5	0,4	111,9	103,9	103,3

Ces résultats montrent que la résistance à la friction n'est pas directement corrélée à la quantité de fluor greffé, ni à la rugosité de la sous-couche (les épaisseurs gravées étant inférieures ou égales à 16 nm, l'augmentation de la rugosité générée par le processus de gravure est dans ce cas négligeable). En revanche, le mode de greffage du fluor joue un rôle qui dépend du traitement de surface.

L'invention a été décrite en utilisant le mot « substrat ». Il est entendu que ce substrat peut être un substrat nu, mais qu'il peut aussi s'agir d'un substrat portant déjà des fonctionnalités ajoutées autres que la fonctionnalité anti-pluie, notamment grâce à des couches, et dans certains cas, la sous-couche selon l'invention peut alors faire déjà partie des couches apportant ces autres fonctionnalités.

## REVENDICATIONS

1 - Substrat dont au moins une partie de la surface a été rendue hydrophobe et présentant à cet effet une structure de surface hydrophobe comprenant une sous-couche essentiellement minérale à teneur en silicium et une couche extérieure d'agent hydrophobe greffé sur ladite sous-couche, caractérisé par le fait que ladite sous-couche a reçu la couche extérieure d'agent hydrophobe alors qu'elle présentait une surface qui se trouvait dans un état activé avant d'être mise en contact avec ledit agent hydrophobe.

2 - Substrat selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la sous-couche est une sous-couche dure.

3 - Substrat selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il est constitué par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate.

4 - Substrat selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la sous-couche du revêtement hydrophobe fait partie du substrat, ce dernier étant constitué par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté ou de matériau vitrocéramique, dont la composition au moins en surface correspond à celle de la sous-couche essentiellement minérale à teneur en silicium.

5 - Substrat selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le substrat est un verre désalcalinisé au moins en surface.

6 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ladite sous-couche est constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiO}_x$  avec  $x \leq 2$ ,

SiOC, SION, SiOCN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, de l'hydrogène pouvant être combiné dans toutes proportions avec SiO<sub>x</sub> avec x ≤ 2, SiOC, SION et SiOCN.

7 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la sous-couche à teneur en silicium contient de l'aluminium, en particulier jusqu'à 8 % en poids, ou encore du carbone, Ti, Zr, Zn et B.

8 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la sous-couche à teneur en 10 silicium à l'état activé de sa surface a une épaisseur comprise entre 20 nm et 250 nm, notamment entre 30 nm et 100 nm, en particulier entre 30 nm et 75 nm.

9 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que la sous-couche à teneur en silicium présente à l'état activé de sa surface une rugosité RMS comprise entre 0,1 nm et 40 nm, en particulier entre quelques nm et 30 nm.

10 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé par le fait que la sous-couche à teneur en silicium à l'état activé de sa surface présente une surface développée réelle supérieure d'au moins 40% à la surface plane initiale.

11 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé par le fait que la sous-couche à teneur en silicium à l'état activé de sa surface a une dureté telle qu'elle ne se délamine pas à 100 tours et, de préférence, jusqu'à 200 tours selon le test Taber.

12 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 30, caractérisé par le fait que la couche extérieure d'agent hydrophobe est à base d'un agent hydrophobe choisi parmi :

(a) les alkylsilanes de formule (I) :

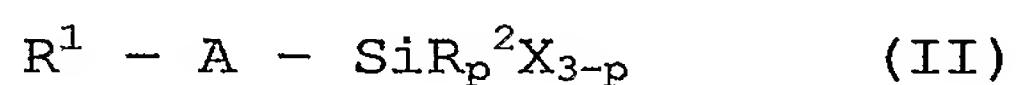


- $n$  vaut de 0 à 30, plus particulièrement de 0 à 18;
- $m = 0, 1, 2$  ou  $3$  ;
- $R$  représente une chaîne organique éventuellement fonctionnalisée ;
- 5 -  $X$  représente un reste hydrolysable tel qu'un reste  $OR^0$ , avec  $R^0$  représentant hydrogène ou un reste alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, notamment en  $C_1-C_8$  ; ou un reste aryle, ou tel qu'un reste halogéno, par exemple chloro ;

10

- (b) les composés à chaînes silicone greffées ;
- (c) les silanes fluorés, tels que ceux de formule (II) :

15



- $R^1$  représente un reste alkyle mono-, oligo- ou perfluoré, notamment en  $C_1-C_9$  ; ou un reste aryle mono-, oligo- ou perfluoré ;
- 20 -  $A$  représente un chaîne hydrocarbonée, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel qu'O ou S ;
- $R^2$  représente un reste alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, notamment en  $C_1-C_8$ , ou un reste aryle,  $X$  représente un reste hydrolysable tel qu'un reste  $OR^3$ , avec  $R^3$  représentant hydrogène ou un reste alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, notamment en  $C_1-C_8$  ; ou un reste aryle, ou tel qu'un reste halogéno, par exemple chloro ; et
- $p = 0, 1$  ou  $2$ .

30

13 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que la couche d'agent hydrophobe a une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm, de préférence entre 2 et 50 nm.

35

14 - Substrat selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que la couche d'agent

hydrophobe a une épaisseur massique de fluor greffé comprise entre 0,1 µg/cm<sup>2</sup> et 3,5 µg/cm<sup>2</sup> .

15 - Procédé de fabrication d'un substrat tel que défini à l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par 5 le fait que l'on dépose, en au moins une passe, une couche de revêtement d'agent hydrophobe sur la surface d'une couche minérale à teneur en silicium formée au moins partiellement sur la surface du substrat, ledit dépôt d'agent hydrophobe s'effectuant alors que ladite surface se 10 trouve à l'état activé.

16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on obtient une surface activée de la couche minérale à teneur en silicium en déposant celle-ci dans des conditions où sa surface est 15 obtenue directement à l'état activé.

17 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on obtient une surface activée de la couche minérale à teneur en silicium en conduisant en au moins une passe un traitement 20 d'activation.

18 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé par le fait que l'on dépose l'agent hydrophobe dans un délai aussi court que possible, de préférence 1 seconde à 15 minutes après l'obtention de la 25 surface activée.

19 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 30, caractérisé par le fait que l'on conduit une activation dans des conditions qui ne vont pas jusqu'à la gravure, par l'utilisation d'un plasma ou d'un gaz ionisé, à pression réduite ou atmosphérique, choisi parmi l'air, l'oxygène, l'azote, l'argon, l'hydrogène, l'ammoniac et leurs mélanges ou d'un faisceau d'ions.

20 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 35, caractérisé par le fait que l'on conduit une activation dans des conditions qui permettent d'effectuer la gravure de la couche à teneur en silicium, par

l'utilisation d'un plasma d'au moins un gaz fluoré choisi parmi SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et autres gaz fluorés, le cas échéant en combinaison avec de l'oxygène, l'oxygène pouvant représenter jusqu'à 50% en volume du plasma de gravure.

5        21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on fait suivre l'activation conduite dans des conditions qui permettent d'effectuer la gravure de la couche à teneur en silicium par une activation qui ne réalise pas de gravure supplémentaire  
10 mais qui modifie encore la nature chimique et/ou l'état électrostatique de ladite couche.

15        22 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 21, caractérisé par le fait que l'on dépose la couche à teneur en silicium sur le substrat, à froid, par pulvérisation cathodique, sous vide, de préférence assistée par champ magnétique et/ou faisceaux d'ions, ou par déposition en phase vapeur par procédé chimique, assistée par plasma (PECVD) à basse pression ou à pression atmosphérique, ou encore à chaud par pyrolyse.

20        23 - Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que l'on dépose, comme couche à teneur en silicium, une couche de SiO<sub>2</sub> par PECVD, en utilisant un mélange entre un précurseur, organique ou non, contenant du silicium, tel que SiH<sub>4</sub>,  
25 l'hexaméthyldisiloxane, le tétraéthoxysilane et le tétraméthyldisiloxane et un oxydant, l'activation ultérieure étant conduite dans la même enceinte ou dans une enceinte séparée.

30        24 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 23, caractérisé par le fait qu'on effectue le dépôt de la couche de silane fluoré par chiffonnage, évaporation ou pulvérisation d'une solution contenant le silane fluoré ou par trempage, centrifugation, enduction, « flow-coating », à partir d'une solution contenant le silane fluoré.

35        25 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 24, pour la fabrication de vitrages à revêtement

hydrophobe, caractérisé par le fait que l'on dépose la sous-couche sur du verre sur une ligne de fabrication de verre par le procédé « float » alors que le verre est soutenu par le bain d'étain fondu ou en reprise, c'est-à-  
5 dire en sortie du bain d'étain fondu ; que l'on conduit ensuite les opérations de transformation telles que bombage, trempe et/ou assemblage notamment par feuilletage, pour obtenir des plaques de verre mono- ou multi-feuilles revêtues de la sous-couche sur au moins une face, puis que  
10 l'on réalise l'activation de la ou des sous-couches portées par lesdites plaques et, enfin, que l'on réalise la fonctionnalisation par l'agent hydrophobe de la ou des sous-couches ainsi activées.

26 - Procédé selon l'une des revendications 15 à  
15 24, pour la fabrication de vitrages à revêtement hydrophobe, caractérisé par le fait que l'on fabrique des feuilles de verre par le procédé « float », puis que l'on transforme lesdites feuilles de verre par des opérations telles que bombage, trempe et/ou assemblage notamment  
20 feuilletage pour obtenir des plaques de verre mono- ou multi-feuilles, puis que l'on dépose la sous-couche sur au moins une face des plaques ainsi obtenues, puis que l'on conduit l'activation de la ou des sous-couches et ensuite la fonctionnalisation par l'agent hydrophobe de la ou des  
25 sous-couches ainsi activées.

27 - Procédé selon l'une des revendications 15 à  
24, caractérisé par le fait que l'on dépose la sous-couche sur au moins une face de feuilles de verre obtenues en sortie de procédé « float », que l'on réalise la transformation de ces feuilles ainsi revêtues de la ou des sous-couches en se limitant aux techniques ne détériorant pas celle(s)-ci, puis que l'on conduit l'activation de la ou des sous-couches et ensuite la fonctionnalisation par l'agent hydrophobe de ladite ou desdites sous-couches ainsi  
35 activées.

28 - Vitrages anti-pluie comportant un substrat tel que défini à l'une des revendications 1 à 14 ou fabriqué par le procédé tel que défini à l'une des revendications 15 à 27.

5 29 - Application des vitrages tels que définis à la revendication 28 en tant que vitrages pour l'automobile, l'aviation, le bâtiment, l'électroménager, les verres ophtalmiques.